

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 3 年    5 月 3 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 3 - 1 5 5 4 6 9  
Application Number:

ST. 10/C] :      [ J P 2 0 0 3 - 1 5 5 4 6 9 ]

願    人      株 式 会 社 東 芝  
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 4 年    2 月 2 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 A000302226

【提出日】 平成15年 5月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 F25B 21/00

【発明の名称】 複合磁性材料及びその製造方法

【請求項の数】 15

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研  
    究開発センター内

    【氏名】 斉藤 明子

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研  
    究開発センター内

    【氏名】 小林 忠彦

【特許出願人】

    【識別番号】 000003078

    【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

    【識別番号】 100058479

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 鈴江 武彦

    【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

    【識別番号】 100091351

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 河野 哲

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108855

【弁理士】

【氏名又は名称】 蔵田 昌俊

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

## 【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003- 91969

【出願日】 平成15年 3月28日

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9705037

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合磁性材料及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 磁気冷凍システムで作業物質として使用される複合磁性材料であって、

一般式： $\text{La}(\text{Fe}, (\text{Co}, \text{Ni}), \text{Si})_{13}$ で表され $\text{NaZn}_{13}$ 型の結晶構造を備えた金属間化合物からなる第一の相と、 $\text{Si}$ を含有する鉄合金からなる第二の相とを有し、

前記第一の相は、その平均広がり大きさが $100\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする複合磁性材料。

【請求項2】  $\text{Fe}$ を主要成分として含有し、 $\text{La}$ を4原子%以上12原子%以下、 $\text{Si}$ を2原子%以上21原子%以下、 $\text{Co}$ 及び $\text{Ni}$ を合計で0原子%以上11原子%以下含有し、且つ、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 及び $\text{Ni}$ の含有量の合計が75原子%以上92原子%以下であることを特徴とする請求項1に記載の複合磁性材料。

【請求項3】 前記第二の相は、体心立方または面心立方の結晶構造を備えていることを特徴とする請求項1に記載の複合磁性材料。

【請求項4】 磁気冷凍システムで作業物質として使用される複合磁性材料からなる粒子であって、

前記複合磁性材料は、

一般式： $\text{La}(\text{Fe}, (\text{Co}, \text{Ni}), \text{Si})_{13}$ で表され $\text{NaZn}_{13}$ 型の結晶構造を備えた金属間化合物からなる第一の相と、 $\text{Si}$ を含有する鉄合金からなる第二の相とを有し、

前記第一の相の平均広がり大きさが $100\mu\text{m}$ 以下であり、

前記粒子は、短径が $0.2\mu\text{m}$ 以上、長径が $2\mu\text{m}$ 以下の球状または回転楕円体状であることを特徴とする磁性材粒子。

【請求項5】 前記複合磁性材料は、 $\text{Fe}$ を主要成分として含有し、 $\text{La}$ を4原子%以上12原子%以下、 $\text{Si}$ を2原子%以上21原子%以下、 $\text{Co}$ 及び $\text{Ni}$ を合計で0原子%以上11原子%以下含有し、且つ、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 及び $\text{Ni}$ の含有量の合計が75原子%以上92原子%以下であることを特徴とする請求項4に

記載の磁性材粒子。

【請求項 6】 前記第二の相は、体心立方または面心立方の結晶構造を備えていることを特徴とする請求項 4 に記載の磁性材粒子。

【請求項 7】 磁気冷凍システムで作業物質として使用される複合磁性材料からなる粒子が、当該複合磁性材料の融点より低い温度で焼結されて固層拡散により結合された焼結体であって、

前記複合磁性材料は、

一般式： $\text{La}(\text{Fe}, (\text{Co}, \text{Ni}), \text{Si})_{13}$  で表され  $\text{NaZn}_{13}$  型の結晶構造を備えた金属間化合物からなる第一の相と、 $\text{Si}$  を含有する鉄合金からなる第二の相とを有し、

前記第一の相の平均広がり大きさが  $100\ \mu\text{m}$  以下であり、

前記粒子は、短径が  $0.2\ \text{mm}$  以上、長径が  $2\ \text{mm}$  以下の球状または回転楕円体状であることを特徴とする磁性材焼結体。

【請求項 8】 前記複合磁性材料は、 $\text{Fe}$  を主要成分として含有し、 $\text{La}$  を 4 原子%以上 12 原子%以下、 $\text{Si}$  を 2 原子%以上 21 原子%以下、 $\text{Co}$  及び  $\text{Ni}$  を合計で 0 原子%以上 11 原子%以下含有し、且つ、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$  及び  $\text{Ni}$  の含有量の合計が 75 原子%以上 92 原子%以下であることを特徴とする請求項 7 に記載の磁性材焼結体。

【請求項 9】 前記第二の相は、体心立方または面心立方の結晶構造を備えていることを特徴とする請求項 7 に記載の磁性材焼結体。

【請求項 10】 前記複合磁性材料からなる粒子を 70 重量%以上含有し、空隙率が 25%以上 60%以下であることを特徴とする請求項 7 に記載の磁性材焼結体。

【請求項 11】 磁気冷凍システムで作業物質として使用される複合磁性材料を製造する方法であって、

$\text{Fe}$  を主要成分として含有し、 $\text{La}$  を 4 原子%以上 12 原子%以下、 $\text{Si}$  を 2 原子%以上 21 原子%以下、 $\text{Co}$  及び  $\text{Ni}$  を合計で 0 原子%以上 11 原子%以下含有し、且つ、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$  及び  $\text{Ni}$  の含有量の合計が 75 原子%以上 92 原子%以下である原料を溶解して、主相が体心立方構造の  $\text{Si}$  を含有する鉄合金である

インゴットを製造する第一工程と、

このインゴットから、Si を含有する鉄合金からなる主相と、La を主成分とする副相とを含む少なくとも二つの相から構成され、粒状、平板状または線状の中間体を製造する第二工程と、

この中間体を熱処理することによって中間体の構成元素を相互に拡散させ、前記主相の中から、一般式： $La (Fe, (Co, Ni), Si)_{13}$  で表され、 $NaZn_{13}$  型の結晶構造を備えた金属間化合物を析出させる第三工程と、

を有することを特徴とする複合磁性材料の製造方法。

【請求項 12】 前記第二工程において、前記インゴットから電極棒を加工し、次いでこの電極棒を回転電極法を用いて溶融することにより、粒状の中間体を製造することを特徴とする請求項 11 に記載の複合磁性材料の製造方法。

【請求項 13】 前記中間体は、短径が 0.2 mm 以上、長径が 2 mm 以下の球状または回転楕円体状の粒子であることを特徴とする請求項 11 に記載の複合磁性材料の製造方法。

【請求項 14】 前記中間体は、平板状であって、前記インゴットから圧延により製造されることを特徴とする請求項 11 に記載の複合磁性材料の製造方法。

【請求項 15】 前記中間体は、線状であって、前記インゴットから引抜きにより製造されることを特徴とする請求項 11 に記載の複合磁性材料の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、複合磁性材料に係り、特に、常温域において永久磁石で比較的簡便に生成可能な磁場を用いて磁気冷凍サイクルを実現することができる複合磁性材料及びその製造方法に係る。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

近年、常温域における磁気冷凍技術の研究が活発化している。磁気冷凍では、

磁気熱量効果（磁性物質に対して断熱状態で外部磁場を変化させると、その温度が変化する現象）を利用して、以下のように低温を生成している。

#### 【0003】

磁性物質では、磁場印加時の状態と磁場除去時の状態の間で、電子磁気スピン系の自由度の相違に起因してエントロピーが変化する。このようなエントロピーの変化に伴い、電子磁気スピン系と格子系との間でエントロピーの移動が起こる。磁気冷凍では、大きな電子磁気スピンを持った磁性物質を作業物質として使用し、磁場印加時と磁場除去時の間での大きなエントロピーの変化を利用して、電子磁気スピン系と格子系との間でエントロピーの授受を行わせ、これによって低温を生成している。

#### 【0004】

1997年、米国の Zimm, Gschneidner, Pecharsky らは、細かい球形の Gd（ガドリニウム）が充填された充填筒を用いて AMR 方式（“Active Magnetic Refrigeration”）の磁気冷凍機を試作し、超伝導磁石によって磁場を印加することにより、室温域における磁気冷凍サイクルを 1 年以上、連続定常運転することに成功した（非特許文献 1）。

#### 【0005】

また、米国特許第 5743095 号（特許文献 1）には、室温領域においてガドリニウムよりも大きなエントロピー変化が得られる磁性物質として、ガドリニウム-ゲルマニウム-シリコンからなる金属間化合物である  $Gd_5(Ge, Si)_4$  系物質が記載されている。例えば、 $Gd_5(Ge_{0.5}Si_{0.5})_4$  では、277 K 近傍でエントロピー変化が最大となり、約 277 K において、外部印加磁場を 0 から 5 テスラに変化させた場合に約 20 ( $J/kg \cdot K$ ) のエントロピー変化 ( $\Delta S$ ) を示し、また、0 から 2 テスラに変化させた場合に約 15 ( $J/kg \cdot K$ ) のエントロピー変化 ( $\Delta S$ ) を示す。このエントロピー変化は、Gd のエントロピー変化の最大値（約 294 K 近傍において観測される）と比較して 2 倍以上大きい。但し、2～5 テスラ程度の大きな外部磁場を発生させるためには、通常、超伝導磁石を使用する必要がある。しかし、超伝導磁石を使用するシステムを冷凍や空調などの日常的な用途へ適用することは非現実的である。

## 【0006】

更に、室温領域で、永久磁石を用いて比較的簡便に生成できる磁場の強度範囲内（例えば、1 テスラ以下）において、大きなエントロピー変化が得られる磁性物質として、ランタン－鉄－シリコンからなる金属間化合物である  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$  系物質が提案されている（特許文献 2、非特許文献 2～5）。

## 【0007】

ところで、これらの磁性材料を、磁気冷凍システムに温度サイクルを生じさせるための作業物質（以下、磁気冷凍作業物質と呼ぶ）として用いる場合、磁気熱量効果によって大きな温度差が発生することに加えて、熱交換媒体との間で十分な熱交換を行わせる必要がある。そのためには、これらの磁性材料を、比表面積が大きく且つ熱交換媒体の流路が確保できるような形状に加工する必要がある。具体的には、これらの磁性材料を、薄板に加工した後に蛇腹状に折り曲げてハニカム状の構造にしたり、メッシュ状に加工したものを積層したり、あるいは、球状の粒子に加工して容器内に充填することなどが考えられる。

## 【0008】

更に、これらの磁性材料には、以下の理由で十分な機械的強度を有していることが要求される。即ち、磁気冷凍システムにおいて温度サイクルを生じさせたとき、磁気冷凍作業物質は、熱交換媒体であるガスまたは液体の流れによる圧力及び熱衝撃に曝される。仮に、磁気冷凍作業物質が脆弱であった場合には、圧力や熱衝撃を繰り返し受けることによってクラックや割れが生ずる。このようなクラックや割れに伴い微粉が発生すると、その微粉が熱交換媒体の流路を塞いで冷凍システムの能力を低下させる。特に、磁気冷凍作業室として、球状の粒子を容器内に充填して使用する場合には、相互の衝突や容器内壁と接触などによって粒子の形状が変化し、粒子間の空隙を安定して保つことができない。その結果、熱交換媒体の圧力損失を増大させ、冷凍システムの能力の低下を招く。

## 【0009】

しかしながら、上記のガドリニウム－ゲルマニウム－シリコン系やランタン－鉄－シリコン系の金属間化合物は、他の一般的な希土類元素を含む金属間化合物と同様に、非常に脆弱であり、Gd 単体と比べても格段に機械的強度が低い。



## 【 0 0 1 0 】

更に、上記のガドリニウム－ゲルマニウム－シリコン系やランタン－鉄－シリコン系の金属間化合物は、他の希土類元素を含む金属間化合物と同様に延性や展性に乏しい。このため、C u、A l、G dなどの単元素金属や、真鍮、ステンレス、パーマロイなどといったC u基、F e基、G d基などの様々な種類の合金材料に比べて、圧延、線引き、折り曲げ、切削といった機械的な加工が困難である。

## 【 0 0 1 1 】

また、希土類元素は一般に化学的に活性であるので、G dまたはL aを含有する上記の金属間化合物は、他の希土類元素を含む金属間化合物と同様に比較的酸化され易い。特に、1 5 0 0℃を超えるような高温では酸素や窒素との反応性が高く、酸化及び窒素化の何れに対しても活性である。なお、酸化活性は軽希土類元素ほど強い。

## 【 0 0 1 2 】

上述のように、ガドリニウム－ゲルマニウム－シリコン系やランタン－鉄－シリコン系の金属間化合物は、延性や展性に乏しい。このため、メッシュやシートなどの形状への機械的な加工が困難である。一方、球状の粒子に加工する方法として、一般的に、以下のような方法が知られている：

(a) 材料を適当な大きさに細断した後、衝突や研磨により角を落として球状化するもの；

(b) 材料を熔融した後、坩堝先端に設けられたノズルから、十分に容量の大きな気体浴（または液体浴）内に熔融物を射出し、その表面張力により球状化させ、気体（または液体）との熱交換により冷却して凝固させるもの（アトマイズ法）；

(c) 材料を熔融した後、高速で回転しているディスクの上に熔融物を滴下し、粒子状に凝固させるもの（回転ディスク法）；

(d) 材料の破砕片をプラズマジェットを用いて熔融するとともに噴霧し、凝固させて粉末化するもの（プラズマスプレー法）；

(e) 材料からなる電極棒を高速で回転させながら、プラズマアーク放電によ

って電流を流し、電極棒の表面を熔融させると同時に遠心力によって熔融物を噴霧し、凝固させて粉末化するもの（回転電極法）。

#### 【 0 0 1 3 】

しかしながら、上記のガドリニウム－ゲルマニウム－シリコン系やランタン－鉄－シリコン系の金属間化合物は、非常に脆弱であり、機械的強度に劣るため、（a）のような機械的な方法による球状化は困難である。

#### 【 0 0 1 4 】

また、上記の金属間化合物は、融点が 1 5 0 0 ℃程度以上と非常に高く、融点以上の高温では酸化や窒化に対して活性が極めて高くなるため、石英、アルミナ、ジルコニア、BN、AlN 製などの坩堝を用いるアトマイズ法（b）、回転ディスク法（c）による球状化も容易ではない。

#### 【 0 0 1 5 】

これに対して、プラズマスプレー法（d）は、坩堝を使用しないので、上記のような問題がない。この方法では、材料の碎片がプラズマジェットに乗って勢いよく噴射されるため、碎片が高熱に曝される時間が短い。このため、この方法は比較的小さな球状粒子の製造には適しているが、比較的大きな球状粒子の製造には適していない。即ち、径の比較的大きな粒子を製造しようとする、碎片が十分に溶けきらずに凝固してしまうため、噴射直後の形状に近いままの異形状であったり、多くの角が残ったりする傾向があり、真球に近い形状を得ることは困難である。

#### 【 0 0 1 6 】

上記の金属間化合物の場合、プラズマスプレー法（d）では、0. 0 1 mm 以下の小さな粒子径の場合には球状の粉末を得ることができるが、0. 2 mm 以上 2 mm 以下程度の比較的大きな粒子径の場合には、異形状の粒子の割合が増え、真球に近い粒子の収率が著しく低くなる。

#### 【 0 0 1 7 】

その他、坩堝を使用しない方法として回転電極法（e）があるが、この方法では、電極棒を高速で回転させるため、電極棒として使用される材料に対して機械的強度が要求される。また、熔融の際、電極棒を回転軸に強固に固定する必要が

ある。そのような固定方法として、旋盤で用いられているようなチャックを用いて固定する方法や、電極棒に回転方向とは逆方向のネジを加工し、そのネジを用いて固定する方法などがある。

#### 【0 0 1 8】

しかしながら、上記の金属間化合物は、非常に脆弱であり機械的強度に劣るため、チャックを用いて高速回転に耐えられる強度で固定することは困難であり、更に、延性や展性に乏しいため、ネジ加工を施すことも困難である。従って、上記の金属間化合物に代表される脆弱な材料では、回転電極法（e）を用いた球状化も困難である。

#### 【0 0 1 9】

以上のように、上記のガドリニウム－ゲルマニウム－シリコン系やランタン－鉄－シリコン系の金属間化合物は、磁気熱量効果が大きいという優れた性質を備えているが、磁気冷凍システムへの適用を考えた場合、磁気冷凍作業物質として適した形状への加工が困難であるという実用上の問題がある。

#### 【0 0 2 0】

##### 【特許文献 1】

米国特許第 5 7 4 3 0 9 5 号明細書

#### 【0 0 2 1】

##### 【特許文献 2】

特開 2 0 0 2 - 3 5 6 7 4 8 公報

#### 【0 0 2 2】

##### 【非特許文献 1】

C. Zimm, et al., Advances in Cryogenic Engineering, Vol.43 (1998), p.1759

#### 【0 0 2 3】

##### 【非特許文献 2】

F.X.Hu, et al., J. Phys. Condens. Matter, 12(2000), L691

#### 【0 0 2 4】

##### 【非特許文献 3】

X.X.Zhang, et al., Appl. Phys. Lett., Vol.77 No.19, 11(2000), p.  
3072

【 0 0 2 5 】

【非特許文献 4】

S.Fujieda, et al., Appl. Phys. Lett., Vol.81 No.7, (2002), p.1276

【 0 0 2 6 】

【非特許文献 5】

藤田麻哉ら, まてりあ, Vol.41 No.4, (2002), p.269

【 0 0 2 7 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、磁気冷凍システムにおいて作業物質として使用される磁性材料に関する以上のような問題点に鑑み成されたものである。本発明の目的は、常温域において比較的低い磁場を用いて磁気冷凍サイクルを実現することが可能であり、且つ、磁気冷凍システムを実用化する場合に磁気冷凍作業物質に対して要求される十分な機械的強度を備えた実用形状の磁性材料を提供することにある。さらに、本発明の目的は、そのような磁性材料を製造するための方法を提供することにある。

【 0 0 2 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明の複合磁性材料は、

磁気冷凍システムで作業物質として使用される複合磁性材料であって、

一般式： $\text{La}(\text{Fe}, (\text{Co}, \text{Ni}), \text{Si})_{13}$  で表され  $\text{NaZn}_{13}$  型の結晶構造を備えた金属間化合物からなる第一の相と、 $\text{Si}$  を含有する鉄合金からなる第二の相とを有し、

前記第一の相は、その平均広がり大きさが  $100\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする。

【 0 0 2 9 】

本発明の複合磁性材料は、金属組織で見たときに少なくとも二つの相から構成されている。第一の相は、 $\text{NaZn}_{13}$  型の結晶構造を備えた金属間化合物であ

って、“Na”のサイトにLaが入り、“Zn”のサイトにFe及びSiが入ったものである。なお、Feの一部は、Coおよび／またはNiと置換可能であり、その上限を“Zn”のサイト中の12%程度とすることで、常温域において優れた磁気熱量効果を備えることができる。このような金属間化合物は前記のように大きな磁気熱量効果を備えているが、脆く、機械強度が低い。

#### 【0030】

第二の相は、Siを含有する鉄合金からなり、機械的強度が高く、延性に富んでいる。このように、前記金属間化合物からなる相の中に延性に富む鉄合金相を分散させることによって、前記金属間化合物に起因する大きな磁気熱量効果を維持しながら、複合磁性材料の全体としての機械的強度を改善することができる。また、この第二の相は、透磁率が高く軟磁性である。このため、外部から印加された磁場が比較的低い場合においても、磁場を損失無く上記の $\text{NaZn}_{13}$ 型の金属間化合物に伝えることができる。

#### 【0031】

更に、本発明の複合磁性材料では、前記金属間化合物からなる相（第一の相）の「平均広がり大きさ」を $100\mu\text{m}$ 以下に抑える。このように、前記金属間化合物からなる相の広がり範囲を $100\mu\text{m}$ 以下に抑えることによって、前記金属間化合物に亀裂が生じたとき、延性に富む鉄合金相によって亀裂が捕捉され、亀裂の伝播が阻止される。その結果、複合磁性材料の全体としての機械的な強度を確保することができる。

#### 【0032】

ここで、「平均広がり大きさ」とは、次の方法により求められる値として定義される。即ち、上記の複合磁性材料の断面組織を観察し、その断面において第一の相の中にランダムに10点を選ぶ。各々の点について、その点自身を含み、且つ副相を含まない最大径の円を描く。このようにして得られた10個の円の直径の平均値を「平均広がり大きさ」とする。なお、観察点の数が10点では、上記の平均値の値が安定しない場合には、更に、平均値の値が安定するまで観察点の数を増やす。

#### 【0033】

好ましくは、上記の複合磁性材料は、Feを主要成分として含有し、Laを4原子%以上12原子%以下、Siを2原子%以上21原子%以下、Co及びNiを合計で0原子%以上11原子%以下含有し、且つ、Fe、Co及びNiの含有量の合計が75原子%以上92原子%以下である。

#### 【0034】

Laの割合を4原子%以上、12原子%以下とすることにより、 $\text{NaZn}_{13}$ 型の結晶構造を有する第一の相の構成比率を高く保つことが出来、常温域で優れた磁気熱量効果を得ることが可能となる。Siを2原子%以上とすることにより、第二の相として形成される鉄合金相中に適度にSiを含有させることが出来、この結果、この第二の相に良好な軟磁気特性を付与することが出来る。一方、Siを21原子%以下とすることにより、第二の相として形成される鉄合金相の機械強度を高くすることが可能となり、複合材料全体としての機械強度を保つ役割を果たすことが出来る。

#### 【0035】

ここで、第二の相であるSiを含有した鉄合金が、軟磁気特性を有し、且つ、機械強度を保つ役割を果たすのに適したSi含有量は0.5～5原子%であり、好ましくは1～3原子%であることが解った。このような条件に合致した第二の相を得るためには、複合材料全体のSi含有量を13原子%以下とすることがより好ましい。

#### 【0036】

Fe、Co及びNiの含有量の合計を75原子%以上とすることにより、常温域で優れた磁気熱量効果を得ることが出来る。一方、 $\text{NaZn}_{13}$ 型の結晶構造を有する第一の相の構成比率を高く保ち、常温域で優れた磁気熱量効果を得るためには、Fe、Co及びNiの含有量の合計は92原子%以下とすることが好ましい。

#### 【0037】

さらに、 $\text{NaZn}_{13}$ 型の結晶構造を有する第一の相において、“Zn”サイトを占める磁性元素（即ち、Fe、Co及びNi）中で、Co及びNiの含有量を調整することで、優れた磁気熱量効果を備える温度域を制御することができる

という効果があるが、この割合としては、C o 及び N i を合計で 1 1 原子%以下とすることが好ましい。

#### 【0 0 3 8】

好ましくは、前記第二の相は、体心立方または面心立方の結晶構造を備える。

#### 【0 0 3 9】

このように、前記第二の相が前記第一の相と同様に立方晶系の結晶構造を備えていれば、温度サイクルに曝されたときに、何れの相も温度変化に伴う結晶格子の寸法変化が等方的に生ずるので、この歪を複合材料全体として効果的に吸収することが出来るため、クラック発生の要因が大きく取り除かれ、長期間に渡って機械的な強度を維持することができる。

#### 【0 0 4 0】

本発明の複合磁性材料を、磁気冷凍システムにおいて作業物質として使用する場合、熱交換媒体との間で十分な熱交換を行わせるため、例えば、粒子状に成形する必要がある。また、粒子の形状を表面に突起がない滑らかなものにする事によって、粒子の破壊に伴う微粉の発生を防止し、熱交換媒体の流路内での圧力損失の増大を抑えることができる。

#### 【0 0 4 1】

その場合、好ましくは、上記の複合磁性材料を、短径が 0 . 2 mm 以上、長径が 2 mm 以下の球状または回転楕円体状の粒子に成形する。

#### 【0 0 4 2】

球状または回転楕円体状の形状の複合磁性材料において、粒子径が小さすぎる場合には熱交換媒体の圧力損失が高くなるため、発熱の因子となり、この結果冷凍能力が低下してしまう。逆に、粒子径が大きすぎる場合には、複合磁性材料の比表面積が小さくなるため、複合磁性材料と熱交換媒体との熱交換効率が低下し、冷凍能力の低下を招く。従って、短径を 0 . 2 mm 以上とすることにより、熱交換媒体の圧力損失を抑制することが可能となる。また、長径を 2 mm 以下とすることにより、高い熱交換効率を得ることができる。

#### 【0 0 4 3】

なお、熱交換媒体としては、磁気冷凍システムの運転温度域に合わせて鉱物油

、溶剤、水やこれらの混合液などを選択することができる。複合磁性材料からなる粒子の径も、使用される熱交換媒体の粘性や媒体の背圧（ポンプの能力やモーター能力）に応じて、上記の範囲内で最適な粒子径を選ぶことができる。

#### 【0044】

上記の磁性材粒子は、磁気冷凍システムにおいて、磁気冷凍作業室の中に、熱交換媒体の流路となる空間が確保されるような状態で充填される。ここで、磁気冷凍作業室内での磁性材粒子の充填率が低い場合には、熱交換媒体との間での熱交換の際、熱交換媒体の流れによって磁性材粒子が踊ってしまい、磁性材粒子同志の衝突が起こる。このような衝突は、磁性材粒子にクラックを生じさせ、更にその破壊を招く。磁性材粒子の破壊に伴う微粉の発生は、熱交換媒体の圧力損失を高め、冷凍能力を低下させる要因となる。

#### 【0045】

なお、上記の磁性材粒子を焼結により結合して多孔質体にすることによって、上記のような問題を解消することができる。その場合、前記粒子を、前記複合磁性材料の融点より低い温度で焼結して固層拡散により結合する。また、好ましくは、この焼結体中の前記粒子の含有率を70重量%以上とし、空隙率を25%以上60%以下とする。

#### 【0046】

また、本発明の複合磁性材料の製造方法は、

Feを主要成分として含有し、Laを4原子%以上12原子%以下、Siを2原子%以上21原子%以下、Co及びNiを合計で0原子%以上11原子%以下含有し、且つ、Fe、Co及びNiの含有量の合計が75原子%以上92原子%以下である原料を溶解して、主相が体心立方構造のSiを含有する鉄合金であるインゴットを製造する第一工程と、

このインゴットから、Siを含有する鉄合金からなる主相と、Laを主成分とする副相とを含む少なくとも二つの相から構成され、粒状、平板状または線状の中間体を製造する第二工程と、

この中間体を熱処理することによって中間体の構成元素を相互に拡散させ、前記主相の中から、一般式： $La(Fe, (Co, Ni), Si)_{13}$ で表され、



NaZn<sub>13</sub>型の結晶構造を備えた金属間化合物を析出させる第三工程と、  
を有することを特徴とする。ここで、前記構成元素の相互の拡散は、固層拡散  
等が考えられる。

#### 【0047】

好ましくは、前記第二工程において、前記インゴットから電極棒を加工し、次  
いで、この電極棒を回転電極法を用いて熔融することにより、粒状の中間体を製  
造する。

#### 【0048】

好ましくは、前記粒状の中間体を分級して、短径が0.2mm以上、長径が2  
mm以下の球状または回転楕円体状の粒子を集め、この粒子に上記の熱処理を施  
す。

#### 【0049】

なお、前記中間体として、平板状または線状のものを用いることもできる。平  
板状の中間体は、前記インゴットを圧延することにより製造することができる。  
線状の中間体は、前記インゴットから引抜き加工によって製造することができる  
。

#### 【0050】

##### 【発明の実施の形態】

次に、本発明に基づく複合磁性材料及びその製造方法について、例を用いて説  
明する。

#### 【0051】

##### <母合金の casting>

Fe:Co:Si:Laの元素構成比が約82:5:6:7となるように原料  
を配合し、これを不活性ガス雰囲気中で高周波溶解炉を用いて溶解し、この雰  
囲気中で寸法形状及び冷却の条件を変えて castingした。それにより、金属組織が互い  
に異なる5種類の母合金A～Eのインゴットを作製した。なお、不活性ガスとし  
て、A、B、D及びEではArガス、CではArとHeの混合ガスを用いた。 casting  
時の溶湯温度は、1500℃～1600℃であった。各インゴットの形状は、  
円柱状で、径または長さが互いに異なっている。D及びEのインゴットについて

は、さらに、真空炉を用いて1050℃で一週間の熱処理を施した。表1に、これらの母合金A～Eの諸元及びその評価試験の結果を示す。

【0052】

【表1】

表1. 母合金A～Eの諸元及び固定試験結果

母合金								
諸元	溶解・鑄造雰囲気		A	B	C	D	E	
	概略重量 (kg)		Ar	Ar	Ar+He	Ar	Ar	
	概略寸法	直径 (mmφ)	0.2	3.4	3	3.5	0.2	
		長さ (mm)	18 mm	50 mm	50 mm	50 mm	18 mm	
			120 mm	220 cm	200 mm	210 cm	120 mm	
固定試験	主相の結晶構造 <td>bcc型</td> <td>bcc型</td> <td>Bcc型</td> <td>NaZn<sub>13</sub>型</td> <td>NaZn<sub>13</sub>型</td>		bcc型	bcc型	Bcc型	NaZn <sub>13</sub> 型	NaZn <sub>13</sub> 型	
	ネジ切加工	可／不可	可	可	可	不可	不可	
	締付け	締込後外観観察	破損無し	破損無し	破損無し	欠け発生	割れ発生	
	主相	主たる 構成元素の 含有量 (原子%) 上段は分析値 の範囲 下段は分析値 の平均	Fe	92.4-92.7 92.5	92.9-93.8 93.4	92.5-93.0 92.8	79.2-80.1 79.5	79.6-80.3 79.9
			Co	4.3-4.5 4.3	3.9-4.0 4.0	4.1-4.4 4.2	5.3-5.8 5.6	5.1-5.6 5.4
Si			2.6-3.2 3.0	2.2-2.9 2.6	2.3-3.2 2.8	7.3-7.6 7.5	7.4-7.7 7.6	
La			1未満	1未満	1未満	7.0-7.6 7.36	6.9-7.4 7.1	

## 【0 0 5 3】

母合金 A ～ C の断面の金属組織を光学顕微鏡を用いて観察した。図 1 ～図 3 に、各母合金の金属組織の光学顕微鏡写真を示す。母合金 A ～ C では、主相と副相が微細に入組んだ金属組織となっていることが判る。ここで、主相の繊維径は、母合金 A では数  $\mu\text{m}$  ～ 1 5  $\mu\text{m}$  程度、母合金 B では 1 0  $\mu\text{m}$  ～ 3 0  $\mu\text{m}$  程度、母合金 C では数  $\mu\text{m}$  ～ 2 0  $\mu\text{m}$  となっている。

## 【0 0 5 4】

一方、母合金 D 及び E では、主相中に副相がところどころ島状に析出した金属組織となっており、副相の大きさは、3  $\mu\text{m}$  程度の小さいものもあるが大部分は数十から 1 0 0  $\mu\text{m}$  程度の大きな島状となっていることが認められた。

## 【0 0 5 5】

各母合金の主相の結晶構造を X 線回折によって同定した。また、インゴットの断面の SEM による元素分析 (EDX) を行い、各母合金の主相及び副相の構成元素を調べた。その結果、母合金 A ～ C では、主相は体心立方 (bcc) の結晶構造を有する鉄合金であって、主相中の Si の含有量は 2. 2 ～ 3. 2 原子% 程度、Co の含有量は 3. 9 ～ 4. 5 原子% 程度であった。また、母合金 A ～ C の何れにおいても、副相中の La の含有量は 3 0 原子% 以上であった。一方、母合金 D 及び E では、主相は  $\text{NaZn}_{13}$  型の立方晶の結晶構造を有していた。

## 【0 0 5 6】

これら 5 種類の母合金のインゴットの一方の端部に切削によりネジを加工した。その結果、母合金 A ～ C では、割れが生ずることなくネジ山を加工することができたが、母合金 D 及び E では、脆く崩れてしまいネジ山を加工することはできなかった。

## 【0 0 5 7】

次に、コレットタイプのチャックを用いて、各母合金のインゴットのもう一方の端部を徐々に締め付けて行ったところ、母合金 A ～ C では、破損することなく強く固定することができたが、母合金 D 及び E では、棒表面に欠けや割れが生じて強く固定することができなかった。更に、チャックを緩めて母合金を取り外し、各母合金の外観を観察したところ、母合金 A ～ C では、コレットの痕跡が残っ

ていたものの、表面に欠けや割れは認められなかった。

#### 【0058】

このように、母合金A～Cは、ネジを用いて固定すること、及びコレットタイプのチャックを用いて固定することが可能であることが判った。これに対して、母合金D及びEは、脆弱であるためにネジ加工を施すことができず、また、コレットタイプのチャックを用いて固定することも困難であることが判った。

#### 【0059】

以上のように、Fe : Co : Si : Laの元素構成比がLa (Fe, T, Si)<sub>13</sub>で表される金属間化合物とほぼ同様な母合金であっても、主相が体心立方(bcc)構造の鉄合金である複合組織を持つように金属組織を調整することによって、切削性及び機械的強度に優れた材料を得ることができると判明した。このような材料は、10,000rpmの高速回転にも十分に耐え得るので、回転電極法を用いて粒子を作製する際に電極棒として使用することができる。

#### 【0060】

更に、Fe : Co : Si : Laの元素構成比が、約72 : 9 : 11 : 8の場合(母合金F)、約82 : 5 : 5 : 8の場合(母合金G)、約82 : 6 : 5 : 7の場合、約82 : 7 : 4 : 7の場合、約83 : 6 : 4 : 7の場合、約83 : 5 : 7 : 2 : 5 : 7の場合、Fe : Si : Laの元素構成比が、約75 : 18 : 7の場合、約82 : 11 : 7の場合、Fe : Co : Ni : Si : Laの元素構成比が約81 : 3 : 3 : 6 : 7の場合(母合金H)、及び、Fe : Ni : Si : Laの元素構成比が約82 : 2 : 9 : 7の場合(母合金I)、約83 : 5 : 5 : 7の場合の各場合について、上記と同様な条件で母合金を鋳造した。

#### 【0061】

なお、これらの母合金A～Iの配合比は、溶解時のLaの蒸発や酸化による減量を考慮して、Laについては予め3～10%程度増しで調合した。

#### 【0062】

その結果、主相がbcc型結晶構造の鉄合金であって、Siを2～4.5原子%程度含有し、副相がLaを30原子%以上含有する場合に、切削性及び機械的強度に優れ、ねじ切りが可能であることに加えて、コレットチャックを用いて固

定することも可能であり、従って、回転電極法の電極棒として使用することができる材料を得ることができることが判明した。

#### 【0063】

更に、母合金B、F及びGから切り出された10mmX10mm角で厚さ3mmの素材を用いて、圧延試験を行ったところ、容易に1mm以下の厚さに延ばすことができることが確認された。

#### 【0064】

##### <回転電極法による粒子の製造>

上記の母合金の内のB及びCから、回転電極法を用いて、以下のように粒子を製造した。先ず、上述のように、母合金のインゴットの一方の端部に切削によりネジを加工して、電極棒を作製した。このネジ部を介して電極棒を回転軸に固定し、不活性ガス雰囲気チャンバー内で、電極棒をネジ締め方向に対して逆方向に高速回転させ、電極棒の先端部と対向電極との間でプラズマアーク放電を発生させた。母合金の電極棒は、先端部から徐々に熔融され、熔融した部分は遠心力により液滴となってチャンバー内に勢い良く飛散し、不活性ガスとの熱交換により冷却されて凝固し、略球状の粒子が得られた。

#### 【0065】

なお、飛散した液滴は、不活性ガス雰囲気を飛行中、液体の状態で形状を整え、次いで凝固するが、遠心力により飛散する力と表面張力によって球に近い形状を形成しようとする力とのバランスによってその形状が決まる。また、液滴の凝固が不完全な内にチャンバーの壁に到達すると、衝突の力が加わって形状が変形され、チャンバー壁により急激に冷却され凝固する。従って、放電のパワーや、電極棒の径、及び回転速度を変化させることによって、製造される粒子の形状及びサイズを変化させることができる。この試験では、回転速度を1,000～10,000rpmの間で変化させたところ、長径が2.0mm以下でアスペクト比が2以下の粒子が多く得られた。

#### 【0066】

##### <回転電極法により得られた粒子の組織>

母合金B及びCについて、上記の方法を用いて得られたそれぞれの粒子から、

任意に 0.3 g 程度の粒子を取り出し、各々のサンプルについて、X線回折により構造解析を行った。その結果、何れのサンプルにおいても、主相は体心立方 (b c c) 構造であることが判った。また、粒子の断面の金属組織を S E M で観察したところ、何れのサンプルも、主に二相からなる複合組織を備えていることが判った。図 4 及び図 5 に、母合金 B 及び C から製造された粒子の断面の金属組織の模式図及び S E M による組成像を示す。

#### 【0067】

主相は、S i を 2.2 ~ 3.2 原子% 程度含有し、C o を 4.1 ~ 4.5 原子% 程度含有し、F e を 92 ~ 94 原子% 程度含有する鉄合金であった。副相は、L a を主たる構成元素とし、次いで S i と C o を多く含む面心立方 (f c c) の結晶構造を備えていた。

#### 【0068】

また、母合金 B から製造された粒子では、b c c 構造の鉄合金からなる主相と f c c 構造の L a 化合物からなる副相は、格子定数が約 2 倍でほぼ格子整合していることが判った。そのズレは約 3 % 以内であった。

#### 【0069】

##### < 固相拡散のための粒子の熱処理 >

母合金 B 及び C について、上記の方法を用いて得られた粒子に各種の条件で熱処理を施して、主相と副相及びそれ以外の相との間で原子の固相拡散を促進させた。

#### 【0070】

具体的には、母合金 B 及び C について、先ず粒子径に基づきそれぞれ 4 ~ 5 種類のクラスに選別し、各粒子径のクラスから 10 ~ 50 g 程度のサンプルを取り出し、各サンプルに更に幾つかの異なる条件で熱処理を施した。なお、この熱処理は、次のようにして行った。先ず、石英管の中に各サンプルを入れ、 $1 \times 10^{-6}$  T o r r 程度の真空度の A r 雰囲気中で 200 °C 程度の温度でベーキングを行った後、この雰囲気中で石英管の口を封じ、次いで、800 ~ 1250 °C の温度で 1.5 ~ 16 日間保持した。

#### 【0071】

熱処理後、各サンプルの粒子について、X線回折による構造解析を行った。具体的には、各サンプルから任意に0.3 g程度の粒子を収取し、それをエポキシ系の樹脂に埋め込んだ後、# 8 0 0 の研磨紙を用いて湿式研磨を行って球状粒子の中央付近の断面を出現させ、このバルク断面についてX線回折測定を行った。

#### 【0 0 7 2】

表2及び表3に、各サンプルの粒子についてのX線回折による構造解析の結果を示す。なお、これらの表で、第一の相に対する第二の相の相対比は、X線回折による各相のメインピークの強度比を用いて表わされている。適切な熱処理条件を選択することによって、 $\text{NaZn}_{13}$ 型の立方対称の結晶構造を有する金属間化合物相を析出させることができることが判る。即ち、この方法を用いて、 $\text{NaZn}_{13}$ 型の結晶構造を有する金属間化合物相を高い割合で析出させれば、磁気熱量効果の高い球状粒子を作製することができる。

#### 【0 0 7 3】

なお、熱処理温度を900℃程度とした粒子サンプル9～11では、X線回折パターンで、第一の相及び第二の相に次いで第三の相として $\text{NaZn}_{13}$ 型の立方晶のパターンが観測された。また、熱処理温度を1150℃程度とした粒子サンプル36と39についても、同様に第三の相として $\text{NaZn}_{13}$ 型の立方晶のパターンが観測され、第三の相の第一の相に対するピーク強度比は第二の相と近い値であった。

#### 【0 0 7 4】

以上の結果から、熱処理温度として、900℃～1120℃が特に好ましいことが判明した。

#### 【0 0 7 5】

【表 2】

表 2. サンプル No. 1 ~ 25 の熱処理条件及び XRD 構造解析結果

サンプル	保持温度 t (°C)	保持時間 (日)	粒子サイズ (nm)	結晶構造		第二の相 の相対比	母合金
				第一の相	第二の相		
1	800±15	14	0.2 ~ 0.43	bcc型	不明	0.1以下	B
2	800±15	14	0.5 ~ 0.71	bcc型	不明	0.1以下	B
3	800±15	14	0.85~1.2	bcc型	不明	0.1以下	B
4	800±15	14	1.4 ~ 2.0	bcc型	不明	0.1以下	B
5	850±15	12	0.2 ~ 0.43	bcc型	不明	0.1以下	B
6	850±15	12	0.5 ~ 0.71	bcc型	不明	0.1以下	B
7	850±15	12	0.85~1.2	bcc型	不明	0.1以下	B
8	850±15	12	1.4 ~ 2.0	bcc型	不明	0.1以下	B
9	900±15	10	0.2 ~ 0.43	bcc型	不明	0.15	B
10	900±15	10	0.5 ~ 0.71	bcc型	不明	0.17	B
11	900±15	10	0.85~1.2	bcc型	不明	0.17	B
12	900±15	10	1.4 ~ 2.0	bcc型	NaZn <sub>13</sub> 型	0.28	C
13	950±15	14	0.2 ~ 0.43	bcc型	NaZn <sub>13</sub> 型	0.93	B
14	950±15	3.5	0.5 ~ 0.71	bcc型	NaZn <sub>13</sub> 型	0.15	B
15	950±15	14	0.5 ~ 0.71	NaZn <sub>13</sub> 型	bcc型	~1	B
16	950±15	14	0.85~1.2	NaZn <sub>13</sub> 型	bcc型	0.88	B
17	950±15	14	1.4 ~ 2.0	NaZn <sub>13</sub> 型	bcc型	0.57	C
18	1000±15	12	0.2 ~ 0.43	NaZn <sub>13</sub> 型	bcc型	~1	B
19	1000±15	7	0.5 ~ 0.71	NaZn <sub>13</sub> 型	bcc型	0.48	C
20	1000±15	12	0.5 ~ 0.71	NaZn <sub>13</sub> 型	bcc型	0.18	C
21	1000±15	12	0.85~1.2	NaZn <sub>13</sub> 型	bcc型	0.67	B
22	1000±15	12	1.4 ~ 2.0	NaZn <sub>13</sub> 型	bcc型	0.21	C
23	1050±15	12	0.2 ~ 0.43	NaZn <sub>13</sub> 型	bcc型	0.86	B
24	1050±15	1.5	0.5 ~ 0.71	bcc型	NaZn <sub>13</sub> 型	0.11	B
25	1050±15	3.5	0.5 ~ 0.71	bcc型	NaZn <sub>13</sub> 型	0.88	B

【0076】



【表3】

表3. サンプルNo. 26~48の熱処理条件及びXRD構造解析結果

サンプル	保持温度 t (°C)	保持時間 (日)	粒子サイズ (mm)	結晶構造		第二の相 の相対比	母合金
				第一の相	第二の相		
26	1050±15	7	0.5 ~0.71	NaZn <sub>13</sub> 型	bcc型	0.46	B
27	1050±15	16	0.5 ~0.71	NaZn <sub>13</sub> 型	bcc型	0.38	B
28	1050±15	16	0.5 ~0.71	NaZn <sub>13</sub> 型	bcc型	0.21	C
29	1050±15	12	0.85~1.2	NaZn <sub>13</sub> 型	bcc型	0.26	B
30	1050±15	12	1.4 ~2.0	NaZn <sub>13</sub> 型	bcc型	0.24	B
31	1100±15	12	0.2 ~0.43	bcc型	NaZn <sub>13</sub> 型	0.58	B
32	1100±15	12	0.5 ~0.71	NaZn <sub>13</sub> 型	bcc型	0.52	B
33	1100±15	12	0.5 ~0.71	NaZn <sub>13</sub> 型	bcc型	0.32	C
34	1100±15	12	0.85~1.2	NaZn <sub>13</sub> 型	bcc型	0.44	B
35	1100±15	12	1.4 ~2.0	NaZn <sub>13</sub> 型	bcc型	0.74	B
36	1150±15	12	0.43~0.5	bcc型	不明	0.18	B
37	1150±15	12	0.5 ~0.71	bcc型	NaZn <sub>13</sub> 型	0.16	C
38	1150±15	12	0.85~1.2	bcc型	NaZn <sub>13</sub> 型	0.14	B
39	1150±15	12	1.4 ~2.0	bcc型	不明	0.18	B
40	1200±15	12	0.43~0.5	bcc型	不明	0.2以下	B
41	1200±15	3.5	0.5 ~0.71	bcc型	不明	0.2以下	B
42	1200±15	12	0.5 ~0.71	bcc型	不明	0.2以下	B
43	1200±15	12	0.85~1.2	bcc型	不明	0.2以下	B
44	1200±15	12	1.4 ~2.0	bcc型	不明	0.2以下	B
45	1250±15	3.5	0.43~0.5	bcc型	不明	0.2以下	B
46	1250±15	3.5	0.5 ~0.71	bcc型	不明	0.2以下	C
47	1250±15	7	0.85~1.2	bcc型	不明	0.2以下	B
48	1250±15	7	1.4 ~2.0	bcc型	不明	0.2以下	B

## 【0077】

以上のように、NaZn<sub>13</sub>型の結晶構造を有する脆弱な金属間化合物相を主相とはせず、機械的強度及び加工性に優れた鉄合金相を主相とする母合金を用いることによって、10,000rpm程度までの高速回転に耐える電極棒を作製することができる。次いで、この電極棒から、回転電極法を用いて球状粒子を作製することができる。更に、球状粒子を作製した後に、適切な熱処理条件で固

相拡散を促進させることによって、 $\text{NaZn}_{13}$  型の結晶構造を有する金属間化合物相を析出させることができることが確認された。

#### 【0078】

この方法によれば、磁気熱量効果の高い  $\text{NaZn}_{13}$  型の結晶構造を有する金属間化合物相を高い割合で析出させた球状粒子を作製することができる。

#### 【0079】

< 球状粒子の機械的強度について >

次に、上記の方法により  $\text{NaZn}_{13}$  型の金属間化合物相を析出させた球状粒子について、実用上の観点から、機械的強度の検討を行った。その結果、球状粒子の機械的強度が、粒子内部の金属組織構造と大きな関連があることが見出された。以下に、具体的な機械的強度試験の結果について示す。

#### 【0080】

まず、長径が 2.0 mm 以下であり、 $\text{NaZn}_{13}$  型の金属間化合物相を多く析出させた球状粒子を、母材、粒子径範囲、熱処理条件の同一なもの毎にサンプルに分けた。それぞれのサンプルからアスペクト比が 2 以下のものを選別して、約 30 g 程度の粒子を収取した。次に、内径 12.5 mm、高さが 50 mm のシリンダに、各サンプルの粒子を充填した。このとき、粒子がほぼ最密充填となるように注意し、さらに充填された粒子の高さが 45 mm となるように、即ち、高さ方向の上部に 5 mm の空隙ができるように充填して密封した。その理由は、加振試験の効果を高めるためである。それぞれについて、このときの充填された粒子の重量 ( $W_o$ ) を測定した。

#### 【0081】

次に、図 6 に示すように、それぞれのシリンダを水平に寝かして固定し、加振機を用いて約 1 週間の加振試験を行った。1 週間加振後、シリンダを開封して粒子を取り出すと、何れのサンプルにおいても微粉の発生が認められた。そこで、これらの微粉を純水で洗い、ろ紙で採取し、その重量 ( $W_p$ ) を測定した。

#### 【0082】

更に、機械的強度と金属組織の関連を調べるため、各サンプルの残りの球状粒子について、その断面を X 線回折及び SEM を用いて観察した。

## 【0083】

サンプル101～111では、何れも、 $\text{NaZn}_{13}$ 型の金属間化合物相及び  $\text{bcc}$  結晶構造の鉄合金相が観察された。SEMによる断面観察の結果、サンプル101～111では、104を除いて、第一の相は $\text{NaZn}_{13}$ 型の $\text{Fe-Co-Si-La}$ 金属間化合物相であり、第二の相は $\text{bcc}$ 結晶構造の $\text{Si}$ 及び $\text{Co}$ を含む鉄合金相であった。サンプル104では、 $\text{NaZn}_{13}$ 型の金属間化合物相と $\text{bcc}$ 結晶構造の $\text{Si}$ 及び $\text{Co}$ を含む鉄合金相がほぼ同程度の割合であった。鉄合金相の割合はサンプルにより大きく異なり、特に、サンプル106及び107では、図10及び図11（模式図）に示すように鉄合金相の割合が極端に少ない構造となっていた。また、金属組織も複雑で、その様子はサンプルによって大きく異なっていた。

## 【0084】

サンプル112、113では、 $\text{NaZn}_{13}$ 型の $\text{Fe-Co-Ni-Si-La}$ 金属間化合物相、及び、 $\text{bcc}$ 結晶構造と $\text{fcc}$ 結晶構造の鉄合金相が観察された。サンプル114、115では、 $\text{NaZn}_{13}$ 型の金属間化合物相、及び、 $\text{bcc}$ 結晶構造の鉄合金相が観察された。サンプル112～115で観察された全ての鉄合金相には $\text{Si}$ が含有されていた。

## 【0085】

何れのサンプルも、金属組織は、複数の相が析出したものであり、各々異なる構成となっている。

## 【0086】

例えば、サンプル101、105では、図8及び図7（模式図）のように、主相の $\text{NaZn}_{13}$ 型結晶構造の $\text{Fe-Co-Si-La}$ 金属間化合物相（a）の中に、第二の相である $\text{bcc}$ 結晶構造の $\text{Si}$ および $\text{Co}$ を含む鉄合金相（b）が微細に分散して存在し、さらに $\text{La}$ を主たる構成元素として、 $\text{Si}$ 、 $\text{Co}$ を含む金属間化合物相（c）が観測された。サンプルによっては、図9（模式図）のように、第二の相である $\text{bcc}$ 結晶構造の $\text{Si}$ を含む鉄合金相（b）が偏在しているものも認められた（例えば104で）。

## 【0087】

そこで、脆弱な  $\text{NaZn}_{13}$  型の金属間化合物相の“平均広がり大きさ”を、先に定義した方法によって計測した。先の図 7、9、11 に示した特徴的な例について、金属間化合物相（第一の相）の平均広がり大きさの計測方法を図 12～14 に示す。表 4 に、サンプル 101～115 について金属間化合物相の平均広がり大きさを測定した結果を示す。

【0088】

【表 4】

表 4.  $\text{NaZn}_{13}$  型結晶構造の  
金属間化合物の“平均広がり大きさ”

サンプル	母合金	粒子サイズ (mm)	$\text{NaZn}_{13}$ 相の 平均広がり大きさ ( $\mu\text{m}$ )
101	B	0.2 ~0.43	32 $\mu\text{m}$
102	B	0.2 ~0.43	14 $\mu\text{m}$
103	B	0.5 ~0.71	22 $\mu\text{m}$
104	B	0.5 ~0.71	55.5 $\mu\text{m}$
105	B	0.5 ~0.71	60.5 $\mu\text{m}$
106	C	0.5 ~0.71	106 $\mu\text{m}$
107	C	0.5 ~0.71	157 $\mu\text{m}$
108	B	0.85~1.2	75 $\mu\text{m}$
109	B	0.85~1.2	133 $\mu\text{m}$
110	B	1.4 ~2.0	84 $\mu\text{m}$
111	B	1.4 ~2.0	164 $\mu\text{m}$
112	H	0.5 ~0.71	41 $\mu\text{m}$
113	H	0.71~0.85	122 $\mu\text{m}$
114	I	0.5 ~0.71	83 $\mu\text{m}$
115	I	0.5 ~0.71	183 $\mu\text{m}$

【0089】

図 1 5 は、表 4 に示した  $\text{NaZn}_{13}$  型の金属間化合物相の平均広がり大きさをパラメータに取って、加振試験による微粉発生率 “ $W_p/W_o$ ” をプロットしたものである。

#### 【0090】

このように、粒子径 0.2 ～ 2 mm 程度の球状粒子の機械的強度は、粒子内部の金属組織構造と大きな相関があり、特に、 $\text{NaZn}_{13}$  型の脆弱な金属間化合物相の平均広がり大きさを 100  $\mu\text{m}$  以下に抑えたとき、機械的強度を比較的高く保つことができることが判った。

#### 【0091】

なお、このような構造の場合には、 $\text{NaZn}_{13}$  型の金属間化合物や鉄合金相とは異なる、 $\text{La}$  を主たる構成元素とし、 $\text{Si}$ 、 $\text{Co}$  または  $\text{Ni}$  を含む金属間化合物相が必ず観察された。

#### 【0092】

＜球状の磁気冷凍用の複合磁性材料の例＞

次に、実用化の観点から、簡単な試験装置を用いて冷凍動作の試験を行った。

#### 【0093】

先ず、 $\text{Fe}:\text{Co}:\text{Si}:\text{La}$  の元素構成比が約 81:6:5:8 の母合金 J を鋳造した。この母合金から電極棒を加工し、その電極棒から回転電極法を用いて、回転速度を 800 ～ 12,000 rpm の間で変化させて、球状粒子を作製した。このようにして得られた球状粒子を、温度 1050℃ で 11 日間、熱処理を施し、 $\text{NaZn}_{13}$  型の金属間化合物相を多く析出させた。

#### 【0094】

このようにして製造された球状粒子を、メッシュで、0.1 ～ 0.2 mm、0.2 ～ 0.43 mm、0.43 ～ 0.6 mm、0.5 ～ 0.71 mm、0.71 ～ 0.85 mm、0.85 ～ 1 mm、1 ～ 1.4 mm、1.4 ～ 2 mm、2 mm 以上の、9 つのクラスに選別した。

#### 【0095】

次に、非磁性材からなる内径 8 mm のパイプに各クラスの球状粒子を充填し、その両端をメッシュで固定して、粒子が動かないようにした。このとき、粒子の

充填長を 7 0 mm とし、粒子がほぼ最密充填となるように十分に注意した。

#### 【 0 0 9 6 】

図 1 6 に、試験装置の概略を示す。上記の球状粒子が充填されたパイプは、コの字型の底辺部分に配置される。図に示したように、コの字の一方の端は開放され、他方の端にはピストンが取り付けられている。上記のパイプの中を、熱交換用の媒体としてエタノールと純水の混合液で十分な量満たした。更に、上記のパイプの外側に、水平方向に移動可能な一对の永久磁石を配置し、パイプ内に充填された球状粒子に対して磁場の印加及び除去が可能なように構成した。

#### 【 0 0 9 7 】

冷凍動作の試験は、パイプ内に充填された球状粒子に対して磁場の印加及び除去を繰り返し、この動作に同期させて、ピストンを上下に往復させて熱交換媒体の液体を移動させた。即ち、ステップ 1：球状粒子に磁場を印加、ステップ 2：熱交換媒体を順方向に移送、ステップ 3：球状粒子から磁場を除去、ステップ 4：熱交換媒体を逆方向に移送、からなるサイクルを繰り返し行った。このサイクル試験において、球状粒子が充填されたパイプの両端部の温度を、温度計でモニターした。繰り返しサイクル数は 5 0 回であった。

#### 【 0 0 9 8 】

この結果、球状粒子のサイズ；0. 2 ～ 0. 4 3 mm、0. 4 3 ～ 0. 6 mm、0. 5 ～ 0. 7 1 mm、0. 7 1 ～ 0. 8 5 mm、0. 8 5 ～ 1 mm、1 ～ 1. 4 mm、1. 4 ～ 2 mm のクラスでは、何れも、サイクルの繰り返しの伴って、両端部の温度差が拡大して行く様子が観察された。図 1 7 に、粒径 0. 7 1 ～ 0. 8 5 mm の場合の温度変化の測定結果を示す。特に、0. 4 3 ～ 0. 6 mm、0. 5 ～ 0. 7 1 mm、0. 7 1 ～ 0. 8 5 mm、0. 8 5 ～ 1 mm のクラスで、冷却の効果が大きかった。

#### 【 0 0 9 9 】

球状粒子のサイズが 2 mm 以上の場合には、温度変化が安定せず、試験毎に異なる結果が現われた。図 1 8 に、粒径が 2 mm 以上の場合の温度変化の測定結果の一例を示す。他方、0. 1 ～ 0. 2 mm のクラスの場合には、図 1 9 に示したように、サイクルの繰り返しの伴い、全体の温度が上昇してしまう傾向が認めら

れた。

### 【0 1 0 0】

なお、上記の冷凍動作の試験に先立つ予備段階の試験において、熱交換媒体として純水を用いて試験を行ったところ、球状粒子の表面に薄い錆が発生した。このため、上記の冷凍動作の試験では、純水とエタノールの混合溶液とするとともに、球状粒子の表面に B N の溶射により緻密な保護層を形成したものを使用した。その結果、錆の発生は全く認められなかった。

### 【0 1 0 1】

更に、球状粒子の表面のコーティングとして、B N 溶射の他に、A l N 溶射、A u メッキ、及び塗料による被覆についても調査を行った。保護層が B N 溶射、A l N 溶射、及び A u メッキの場合には、熱交換媒体が純水の場合、及び熱交換媒体が純水とエタノールの混合液の場合のいずれの場合にも、保護層なしの場合と比較して明らかな効果が認められた。他方、塗料による被覆の場合には、熱交換媒体が純水の場合には効果が認められたが、純水とエタノールの混合液の場合には、効果が小さかった。

### 【0 1 0 2】

< 球状粒子の焼結体の磁気冷凍用磁性材料の例 >

回転電極法により作製された球状粒子に熱処理を施して、N a Z 1 3 型の結晶構造を有する金属間化合物相を析出させる際に、所定の形状を備えたケースに球状粒子を充填してこの熱処理を行うことにより、球状粒子の焼結体を得ることができる。T a 箔をケースとして用いた試験では、球状粒子が互いに接合された多孔質の焼結体を得られた。なお、T a 箔は、熱処理後に焼結体から容易に剥がすことができた。

### 【0 1 0 3】

また、別の母合金から回転電極法により作製された球状粒子に熱処理を施して、N a Z 1 3 型の結晶構造を有する金属間化合物相を析出させた後に、所定の形状を備えたケースに充填して、約 8 0 0 ℃ で 2 日間熱処理を施したところ、上記の場合と同様に、球状粒子が接点で互いに接合された焼結体を得られた。なお、母合金中の L a の元素構成比が比較的高い場合（即ち、7 ～ 1 2 原子％）には、

このような低温での焼結によっても、十分な機械的強度を備えた焼結体が得られることが判明した。

#### 【0 1 0 4】

上記の焼結体の空隙率は、球状粒子をケースに充填する際の充填率により調整することが可能である。充填される球状粒子の粒子径、アスペクト比、粒子径の分布、充填の方法などを調整することによって充填率を変化させ、空隙率が25%以上60%以下の焼結体を製造できる。

#### 【0 1 0 5】

このように、予め球状粒子を焼結により互いに結合させておくと、磁気冷凍システム内において、熱交換用媒体の流れにより球状粒子が動いて互いに衝突したり、充填容器の壁面と衝突したりすることがない。従って、球状粒子に衝撃が加えられることがないので、球状粒子の損傷を防止することができる。これによって、 $\text{NaZr}_3$ 型の結晶構造を有する比較的脆い金属間化合物相を主相とする磁性材料であっても、微粉の発生が防止され、圧力損失の増大により冷凍性能が低下するおそれが減少し、熱交換器の性能を長期間に渡って維持することができる。

#### 【0 1 0 6】

##### 【発明の効果】

本発明の複合磁性材料によれば、常温域において比較的低い磁場を用いて磁気冷凍サイクルを実現することができる。更に、本発明の複合磁性材料は、加工性及び機械的強度にも優れているので、磁気冷凍システムを実用化する際に磁気冷凍作業物質に対して要求される基本的な性能を兼ね備えている。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】 母合金Aの光学顕微鏡による金属組織の写真。

【図2】 母合金Bの光学顕微鏡による金属組織の写真。

【図3】 母合金Cの光学顕微鏡による金属組織の写真。

【図4】 母合金B及びCから回転電極法によって製造された粒子の断面の金属組織を表す模式図。

【図5】 母合金Bから回転電極法によって製造された粒子の断面のSEM



による組成像。

【図 6】 加振試験の方法を示す模式図。

【図 7】 サンプル 1 0 5 の断面の金属組織を表す模式図。

【図 8】 サンプル 1 0 1 の断面の金属組織を表す模式図。

【図 9】 サンプル 1 0 4 の断面の金属組織を表す模式図。

【図 1 0】 サンプル 1 0 6 の断面の金属組織を表す模式図。

【図 1 1】 サンプル 1 0 7 の断面の金属組織を表す模式図。

【図 1 2】 サンプル 1 0 5 の断面の金属組織から第一の相の平均広がり大きさを計測する方法を示す図。

【図 1 3】 サンプル 1 0 4 の断面の金属組織から第一の相の平均広がり大きさを計測する方法を示す図。

【図 1 4】 サンプル 1 0 7 の断面の金属組織から第一の相の平均広がり大きさを計測する方法を示す図。

【図 1 5】 第一の相の平均広がり大きさと微粉発生率の関係を示す図。

【図 1 6】 冷凍動作試験装置の概略構成を示す図。

【図 1 7】 冷凍動作試験の結果を示す模式図（粒径 0. 7 1 ～ 0. 8 5 m m）。

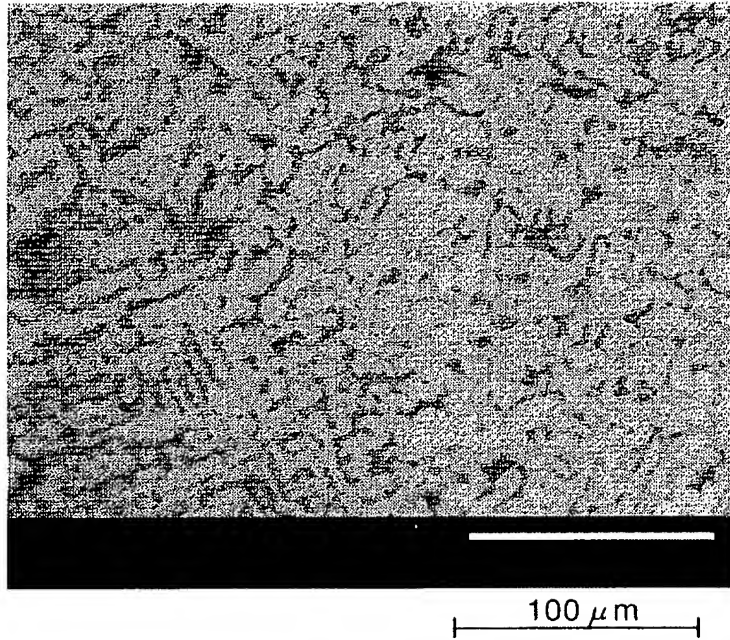
【図 1 8】 冷凍動作試験の結果を示す模式図（粒径 2 m m 以上）

【図 1 9】 冷凍動作試験の結果を示す模式図（粒径 0. 1 ～ 0. 2 m m）

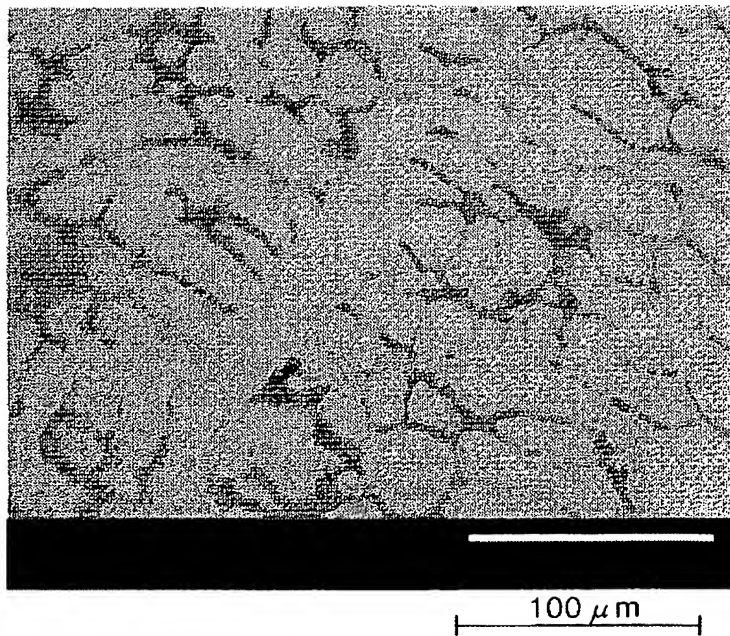
【書類名】

図面

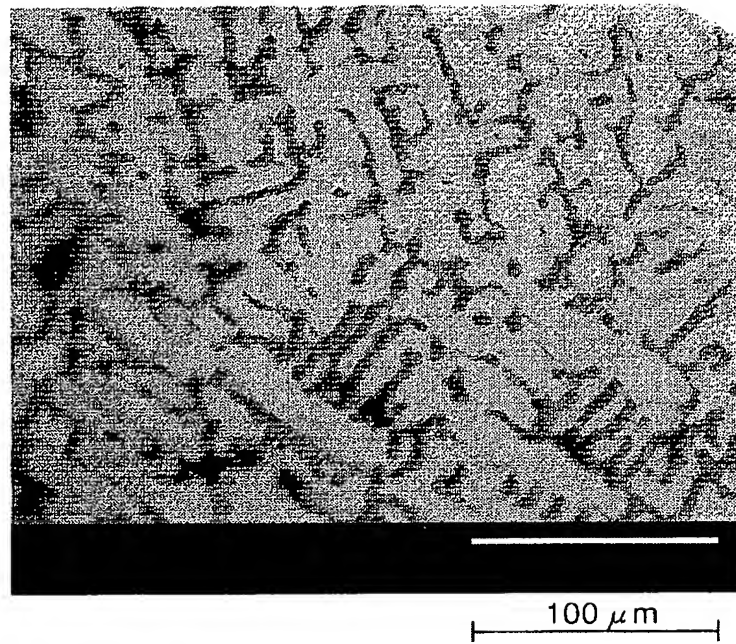
【図 1】



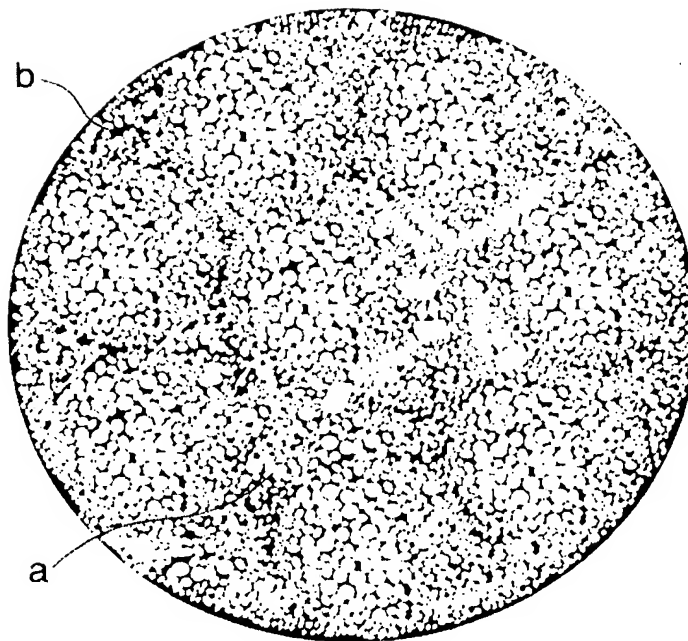
【図 2】



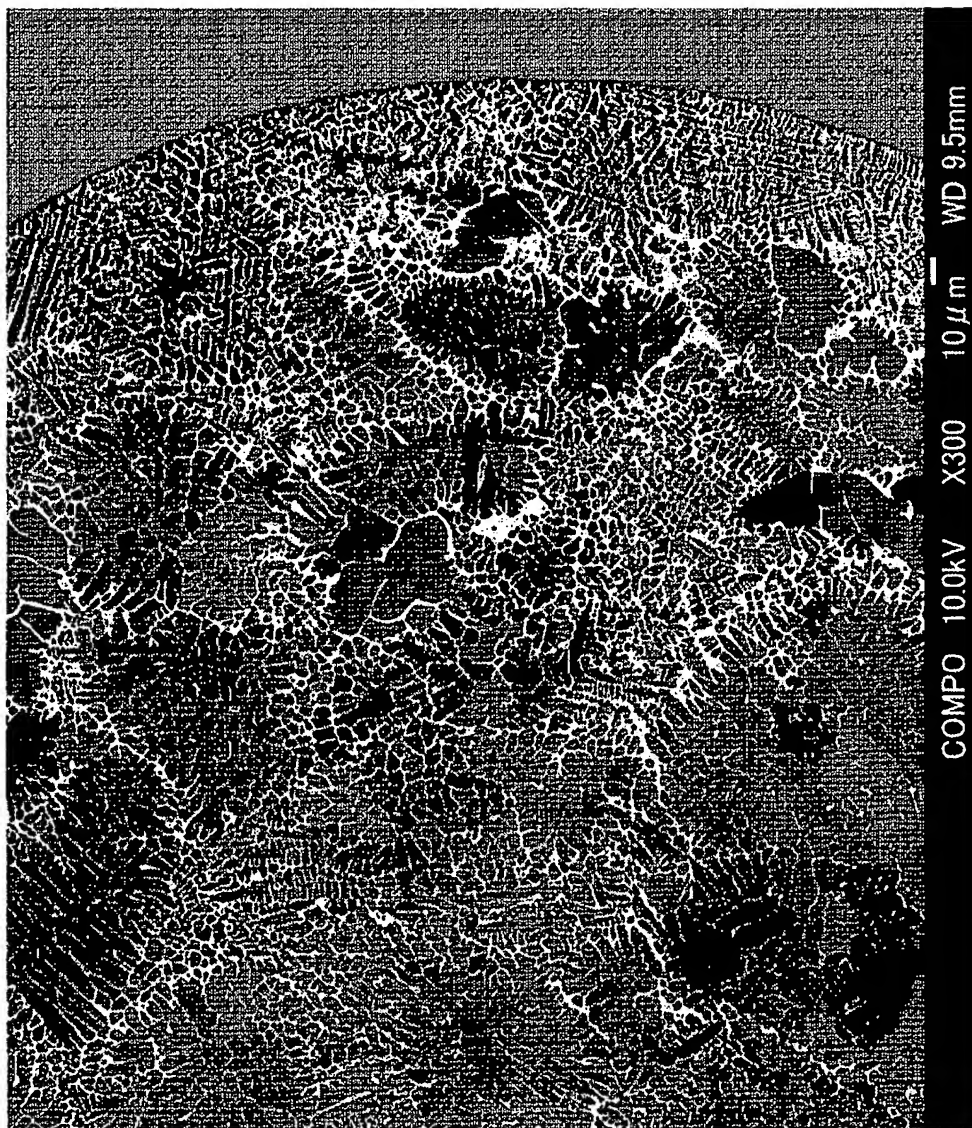
【図 3】



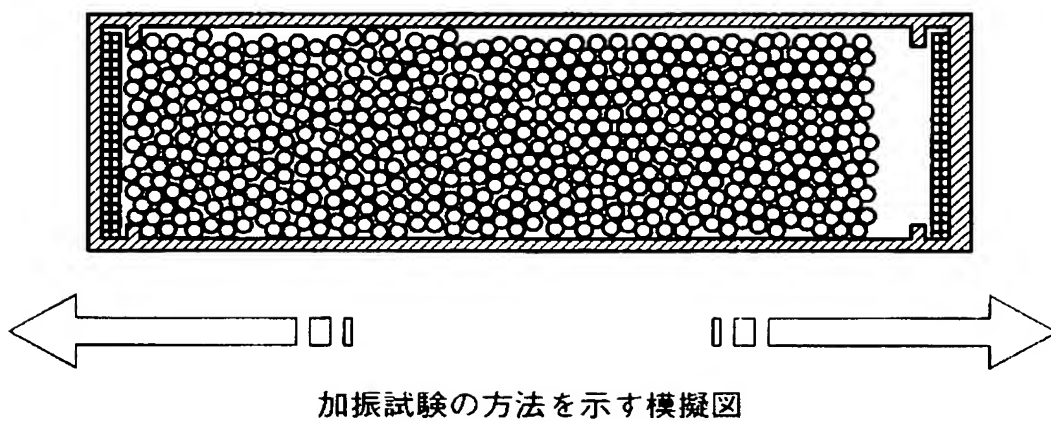
【図 4】



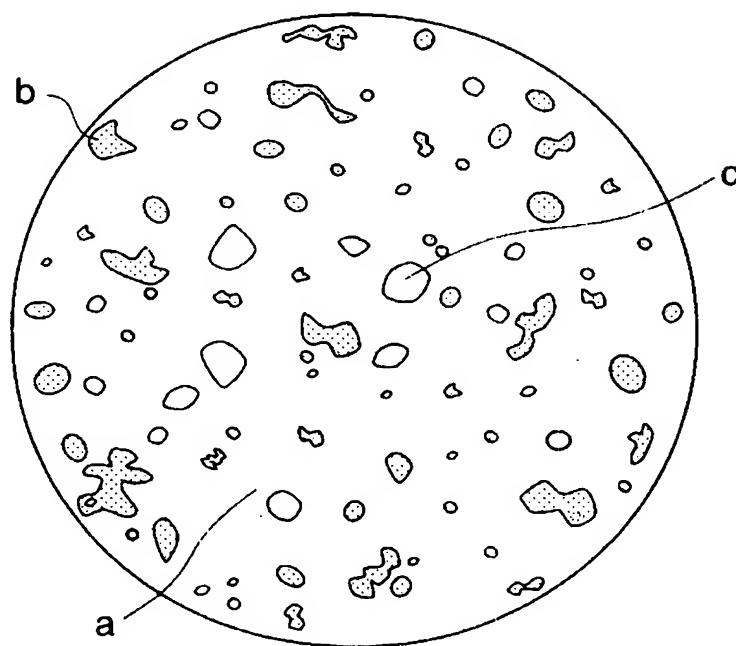
【図 5】



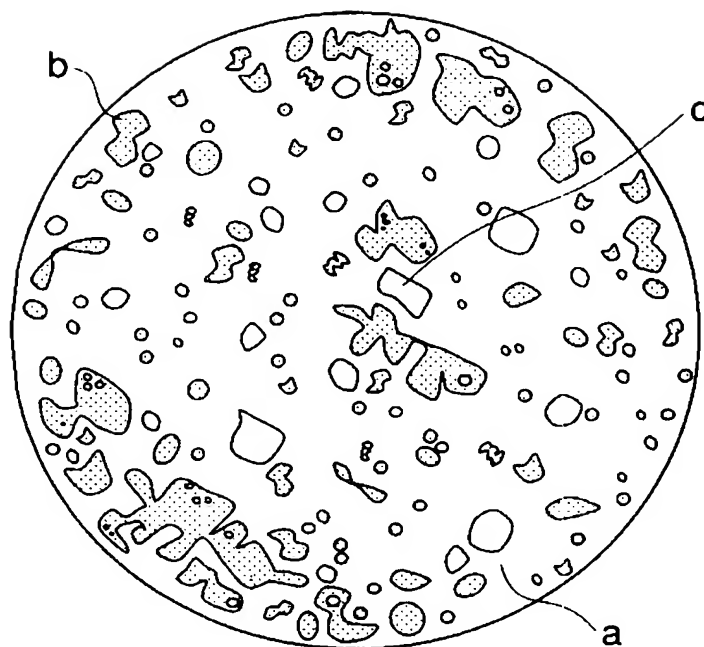
【図 6】



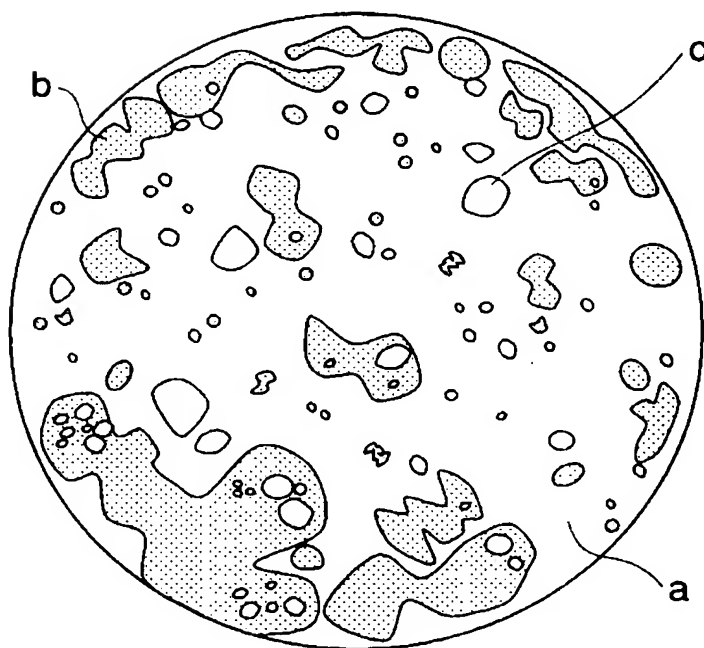
【図 7】



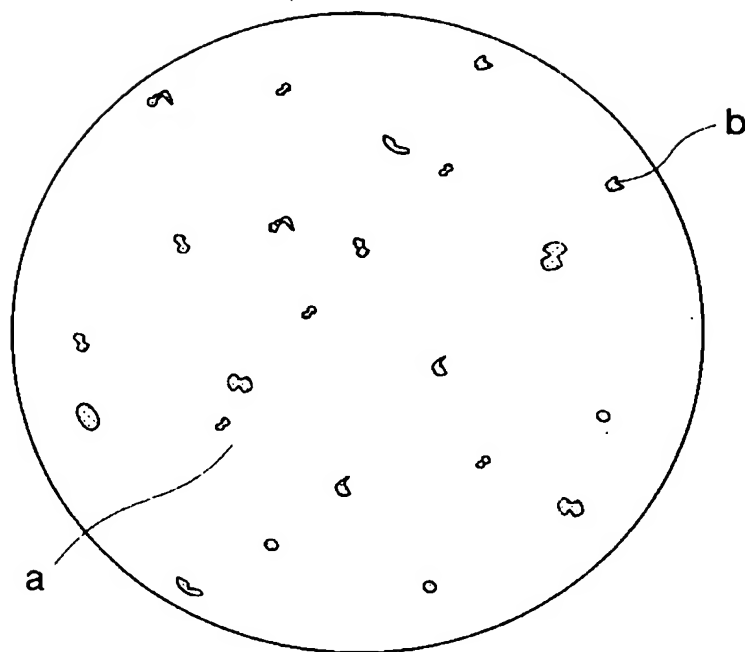
【図 8】



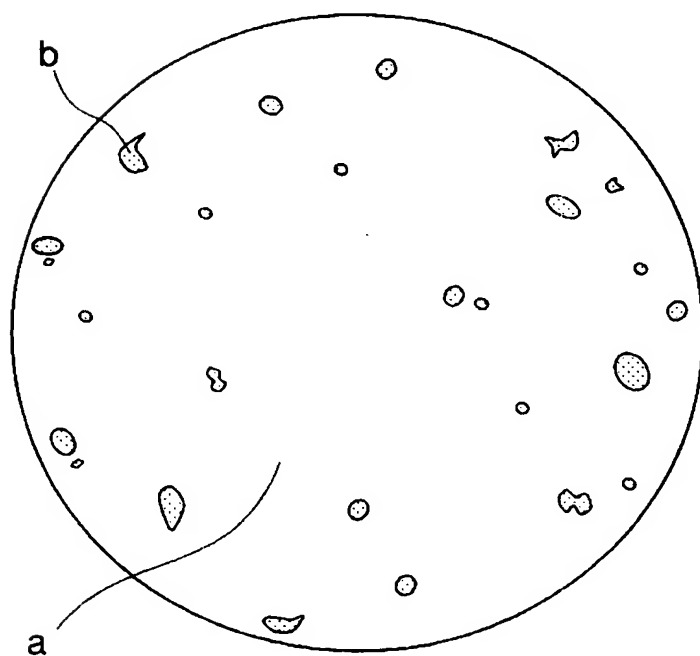
【図 9】



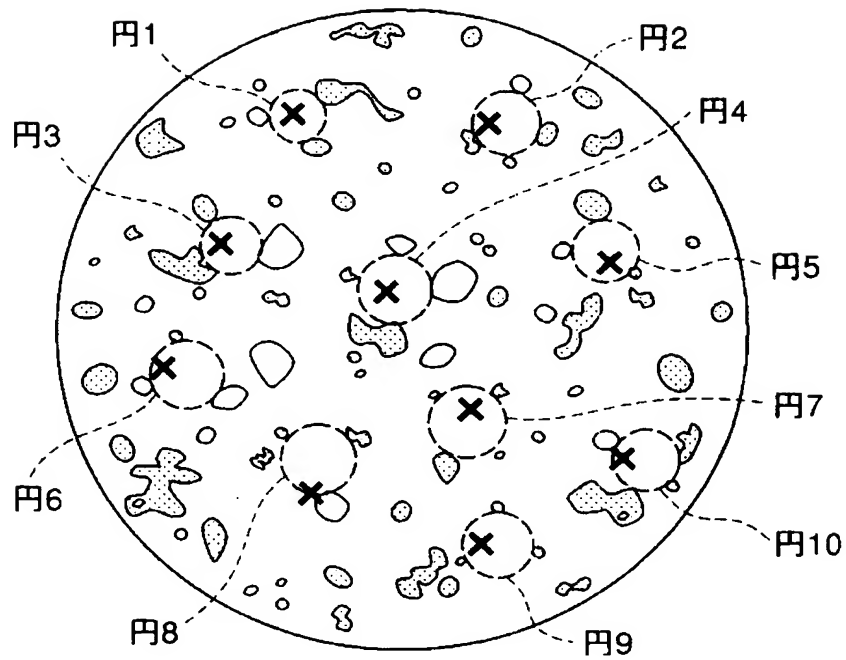
【図10】



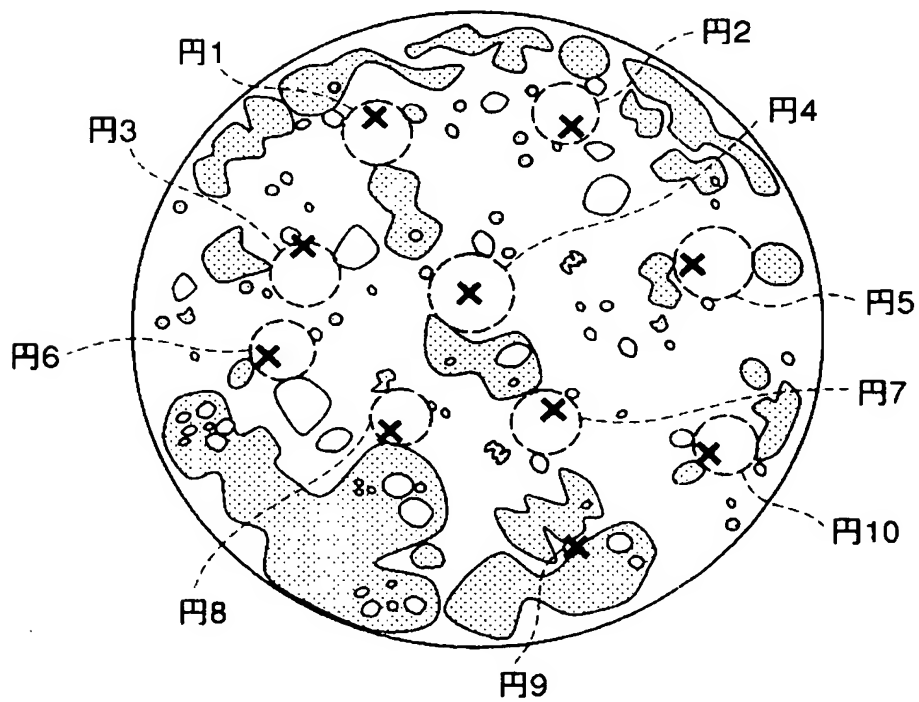
【図11】



【図 12】

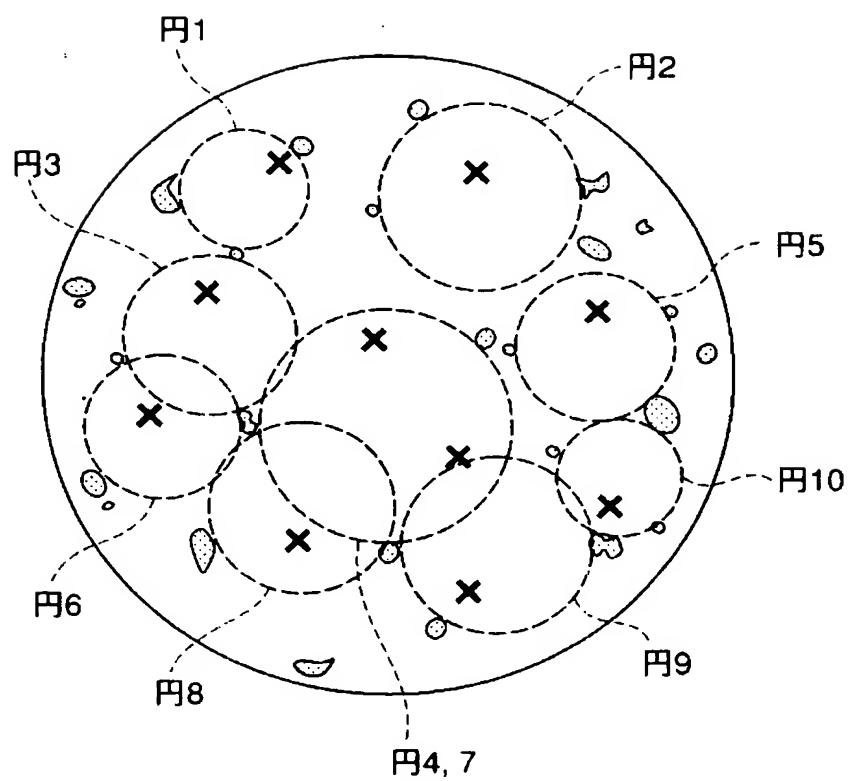


【図 13】

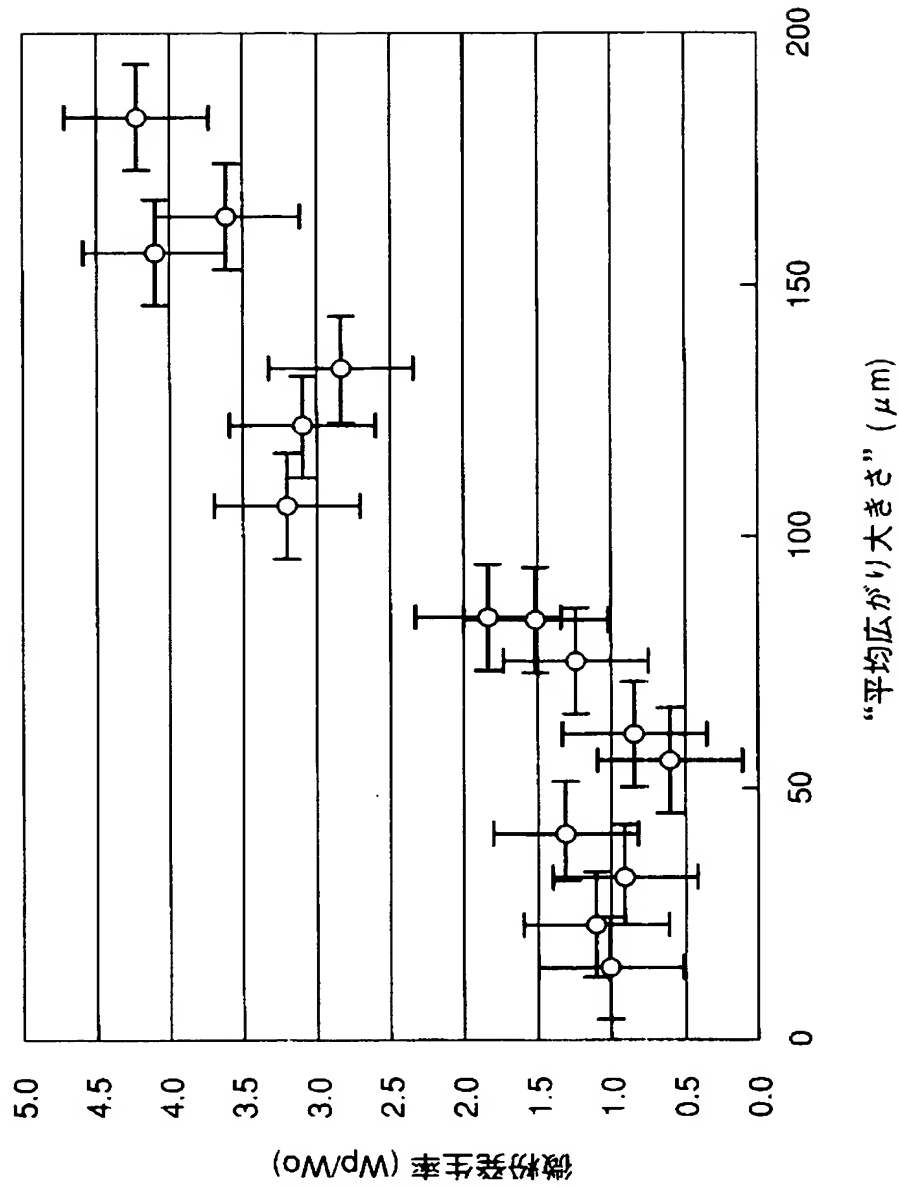




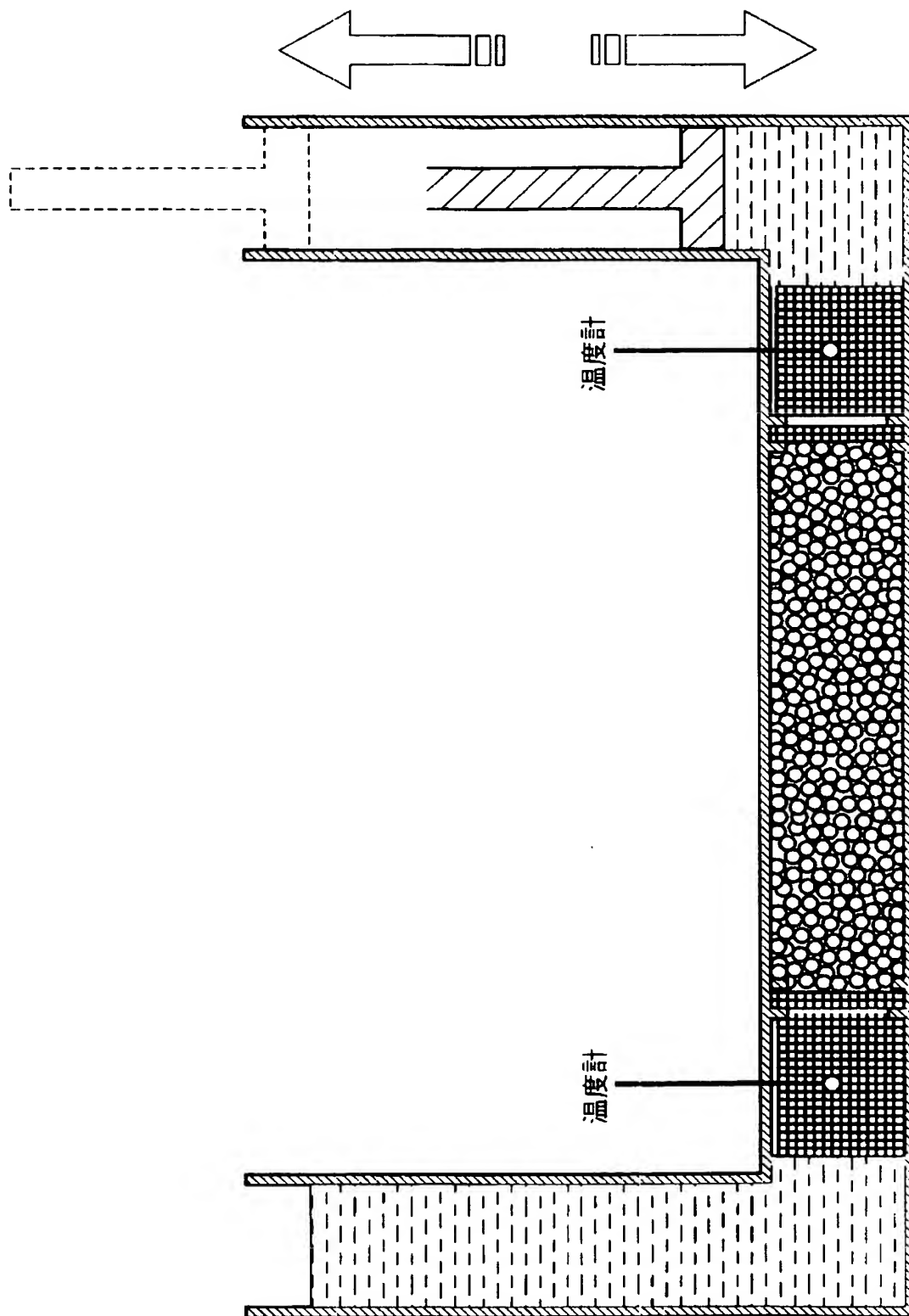
【図 14】



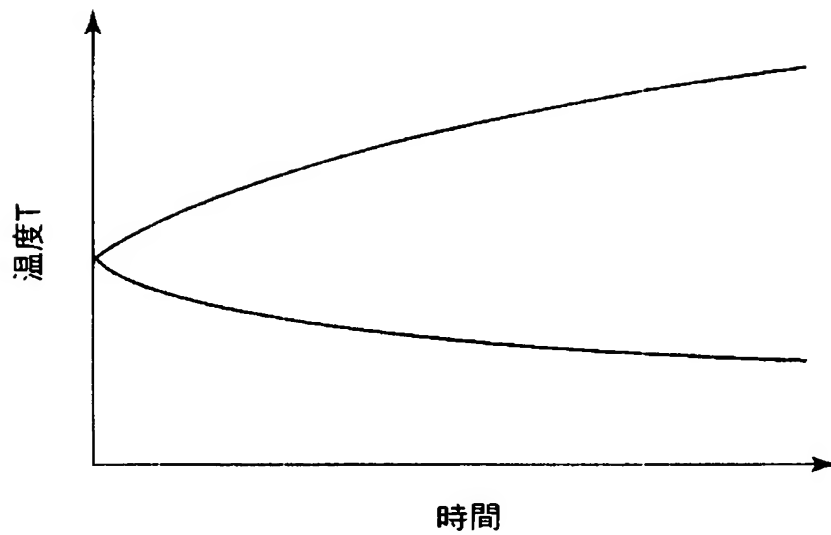
【図 15】



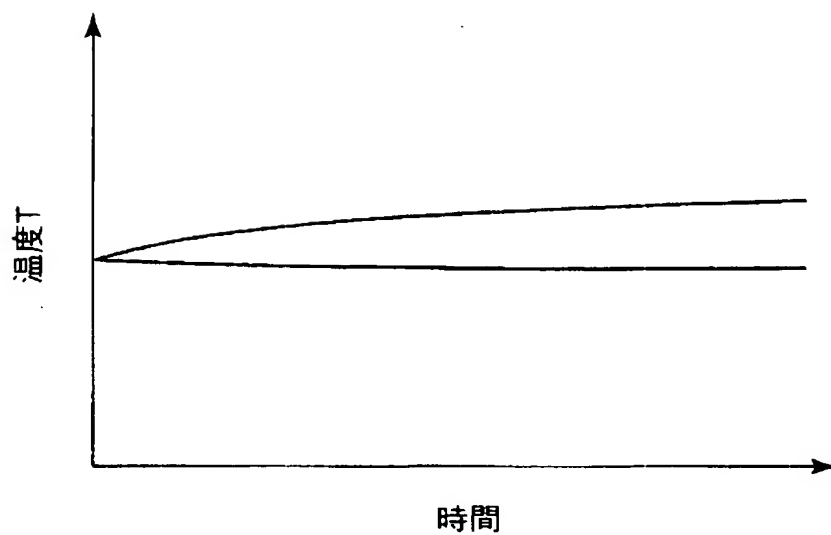
【図 16】



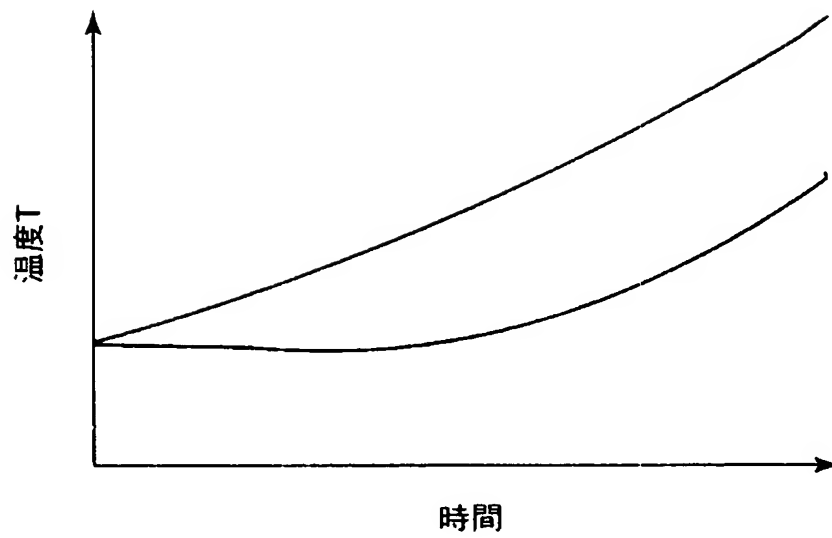
【図 17】



【図 18】



【図 1 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 常温域において比較的低い磁場を用いて磁気冷凍サイクルを実現することが可能であり、且つ、十分な機械的強度を備え、効率的に熱交換可能な実用形状を有した複合磁性材料を提供する。

【解決手段】 本発明の複合磁性材料は、磁気冷凍システムで作業物質として使用されるものであって、一般式： $\text{La}(\text{Fe}, (\text{Co}, \text{Ni}), \text{Si})_{13}$ で表され  $\text{NaZn}_{13}$  型の結晶構造を備えた金属間化合物からなる第一の相と、 $\text{Si}$  を含有する鉄合金からなる第二の相とを有する。前記第一の相は、その平均広がり大きさが  $100\mu\text{m}$  以下である。好ましくは、上記複合磁性材料は、 $\text{Fe}$  を主要成分として含有し、 $\text{La}$  を 4 原子%以上 12 原子%以下、 $\text{Si}$  を 2 原子%以上 21 原子%以下、 $\text{Co}$  及び  $\text{Ni}$  を合計で 0 原子%以上 11 原子%以下含有し、且つ、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$  及び  $\text{Ni}$  の含有量の合計が 75 原子%以上 92 原子%以下である。

【選択図】 図 7

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 5 5 4 6 9
受付番号	5 0 3 0 0 9 0 9 6 7 7
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0 0 9 3
作成日	平成 1 5 年 6 月 4 日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000003078
【住所又は居所】	東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号
【氏名又は名称】	株式会社東芝

## 【代理人】

申請人

【識別番号】	100058479
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許 綜合法律事務所内
【氏名又は名称】	鈴江 武彦

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100091351
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許 綜合法律事務所内
【氏名又は名称】	河野 哲

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100088683
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許 綜合法律事務所内
【氏名又は名称】	中村 誠

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100108855
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許 綜合法律事務所内
【氏名又は名称】	蔵田 昌俊

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100084618
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許 綜合法律事務所内

次頁有

認定・付加情報（続き）

【氏名又は名称】 村松 貞男  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100092196  
【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許  
綜合法律事務所内  
【氏名又は名称】 橋本 良郎

次頁無



特願 2003-155469

出願人履歴情報

識別番号

[000003078]

1. 変更年月日

2001年 7月 2日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝浦一丁目1番1号

氏 名

株式会社東芝